

Thermally curable aqueous binding agent containing activated carbon

Patent number: DE19735958
Publication date: 1999-02-25
Inventor: RECK BERND DR (DE); MORRISON BRADLEY RONALD DR (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- **international:** C08K3/04; C08J3/24; B27N3/00; E04B1/62; D04H1/64; D06M15/263; C08K5/17; C08K5/05; C08K3/04; C08K7/00; F16L59/00; C08F20/06; C08F20/08; C08F22/02; C08F22/04; C08K5/17; C08K5/05
- **European:** C08F8/32; C08K3/04; C08K5/17; D04H1/64A
Application number: DE19971035958 19970819
Priority number(s): DE19971035958 19970819

Report a data error here

Abstract of DE19735958

A thermally curable, aqueous composition (I) comprises (A) a polymer, prepared by radical polymerisation and containing 10-100 wt.% of polymerised alpha, beta -ethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acid and/or anhydride; (B) an alcoholamine containing at least 2 hydroxy groups; (C) 0.1-30 wt.% (w.r.t. (A) + (B)) of activated carbon and/or carbon molecular sieve. A binding agent (II) contains the composition (I). An independent claim is included for a moulded article, (III), low in odour, that is prepared by impregnation of a substrate with (I) and/or (II) followed by curing of the impregnated substrate.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 35 958 A 1**

⑦ Aktenzeichen: 197 35 958.2
② Anmeldetag: 19. 8. 97
③ Offenlegungstag: 25. 2. 99

⑪ Int. Cl.⁸
C 08 K 3/04

C 08 J 3/24
C 08 K 5/17
C 08 K 5/05
B 27 N 3/00
E 04 B 1/62
D 04 H 1/64
D 06 M 15/263
// (C08K 5/17,5:05)
(C08K 3/04,7:00)F16L
59/00,C08F 20/06,
20/08,22/02,22/04

DE 197 35 958 A 1

⑪ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦A Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦B Erfinder:
Reck, Bernd, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Morrison,
Bradley Ronald, Dr., 68167 Mannheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤A Thermisch härtbare, wässrige Zusammensetzungen
⑤B Die vorliegende Erfindung betrifft thermisch härtbare, wässrige Zusammensetzungen, die eine carboxylgruppenhaltige Polymerisatkomponente, ein hydroxyalkyliertes Amin und Aktivkohle enthalten und deren Verwendung als Bindemittel für geruchsarme Formkörper.

DE 197 35 958 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft thermisch härtbare, wäßrige Zusammensetzungen, die wenigstens ein Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen-aufweisendes Polymer, wenigstens ein Alkanolamin und Aktivkohle enthalten, sowie die Verwendung derartiger Zubereitungen als Bindemittel für geruchsarme Formkörper.

Die Verfestigung von flächenförmigen Fasergebilden, beispielsweise Faservliesen, Formkörpern wie Faserplatten oder Spanplatten, etc. erfolgt häufig auf chemischem Weg unter Verwendung eines polymeren Bindemittels. Zur Erhöhung der Festigkeit, insbesondere der Naß- und Wärmestandfestigkeit, werden vielfach Bindemittel eingesetzt, welche Formaldehyd abspaltende Vernetzer enthalten. Damit besteht aber die Gefahr von Formaldehydemissionen.

Zur Vermeidung von Formaldehydemissionen wurden bereits zahlreichen Alternativen zu den bisher bekannten Bindemitteln vorgeschlagen. So sind aus der US-A-4,076,917 Bindemittel bekannt, welche Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrid-haltige Polymerisate und β -Hydroxyalkylamide als Vernetzer enthalten. Das molare Verhältnis von Carboxylgruppen zu Hydroxylgruppen beträgt bevorzugt 1 : 1. Nachteilig ist die relativ aufwendige Herstellung der β -Hydroxyalkylamide.

Aus der EP-A-445 578 sind Platten aus feinteiligen Materialien, wie beispielsweise Glasfasern bekannt, in denen Mischungen aus hochmolekularen Polycarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen, Alkanolaminen oder mehrwertigen Aminen als Bindemittel fungieren. Als hochmolekulare Polycarbonsäuren werden Polyacrylsäure, Copolymere aus Methylmethacrylat/n-Butylacrylat/Methacrylsäure und aus Methylmethacrylat/Methacrylsäure beschrieben. Als mehrwertige Alkohole bzw. Alkanolamine werden 2-Hydroxymethylbutan-1,4-diol, Trimethylolpropan, Glycerin, Poly(methylmethacrylat-co-hydroxypropylacrylat), Diethanolamin und Triethanolamin eingesetzt.

Aus der EP-A-583 086 sind formaldehydfreie, wäßrige Bindemittel zur Herstellung von Faservliesen, insbesondere Glasfaservliesen, bekannt. Die Bindemittel enthalten eine Polycarbonsäure mit mindestens zwei Carbonsäuregruppen und gegebenenfalls auch Anhydridgruppen. Verwendung findet insbesondere Polyacrylsäure. Das Bindemittel enthält weiterhin ein Polyol, beispielsweise Glycerin, Bis-[N,N-Di(β -hydroxyethyl)adipamid, Pentaerythrit, Diethylenglykol, Ethylenglykol, Gluconsäure, β -D-Lactose, Sucrose, Polyvinylalkohol, Diisopropanolamin, 2-(2-Aminoethylamino)ethanol, Triethanolamin, Tris(hydroxymethylamino)methan und Diethanolamin. Diese Bindemittel benötigen einen phosphorhaltigen Reaktionsbeschleuniger, um ausreichende Festigkeiten der Glasfaservliese zu erreichen. Es wird darauf hingewiesen, daß auf die Anwesenheit eines derartigen Reaktionsbeschleunigers nur verzichtet werden kann, wenn ein hochreaktives Polyol eingesetzt wird. Als hochreaktive Polyole werden die β -Hydroxyalkylamide genannt.

Die EP-A-651 088 beschreibt entsprechende Bindemittel für Substrate aus Cellulosefaser. Diese Bindemittel enthalten zwingend einen phosphorhaltigen Reaktionsbeschleuniger.

Die EP-A-672 920 beschreibt formaldehydfreie Binde-, Imprägnier- oder Beschichtungsmittel, die ein Polymerisat, welches zu 2 bis 100 Gew.-% aus einer ethylenisch ungesättigten Säure oder einem Säureanhydrid als Comonomer aufgebaut ist und mindestens ein Polyol enthalten. Bei den Polyolen handelt es sich um substituierte Triazin-, Triazintrion-, Benzol- oder Cyclohexylderivate, wobei die Polyolreste sich stets in 1,3,5-Position der erwähnten Ringe befinden. Trotz einer hohen Trocknungstemperatur werden mit diesen Bindemitteln auf Glasfaservliesen nur geringe Naßreifestigkeiten erzielt. Im Rahmen von Vergleichsversuchen wurden auch aminhaltige Vernetzungsmittel und überwiegend linear aufgebaute Polyole getestet. Es wird darauf hingewiesen, daß aminhaltige Vernetzungsmittel flokkulierend wirken und daß die überwiegend linear aufgebauten Polyole zu schwächerer Vernetzung führen als die cyclischen Polyole.

Die DE-A-22 14 450 beschreibt ein Copolymerisat, das aus 80 bis 99 Gew.-% Ethylen und 1 bis 20 Gew.-% Maleinsäureanhydrid aufgebaut ist. Das Copolymerisat wird, zusammen mit einem Vernetzungsmittel, in Pulverform oder in Dispersion in einem wäßrigen Medium, zur Oberflächenbeschichtung verwendet. Als Vernetzungsmittel wird ein aminogruppenhaltiger Polyalkohol verwendet. Um eine Vernetzung zu bewirken, muß jedoch auf bis zu 300°C erhitzt werden.

Die EP-A-257 567 beschreibt eine Polymerzusammensetzung, die erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Olefine, vinylaromatische Verbindungen, α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren und deren Ester, ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride und Vinylhalogenide. Während der Polymerisation wird ein in Wasser oder Alkali lösliches oder dispergierbares Harz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 20000 zugegeben, um die Fließeigenschaften der Polymerisatzusammensetzung zu beeinflussen. Das Harz ist aus Olefinen, vinylaromatischen Verbindungen, α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und den Estern davon oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden aufgebaut. Als alkalisches Medium, in dem das erwähnte Harz löslich oder dispergierbar sein soll, wird Ammoniumhydroxid angegeben. Die Zusammensetzung ist zur Herstellung von formaldehydfreien Beschichtungen von Holzsubstraten brauchbar.

Die EP-A-576 128 beschreibt repulpierbare Klebstoffzusammensetzungen, die eine säurereiche Polymerkomponente und eine säurearme Polymerkomponente enthalten. Die säurearme Polymerkomponente basiert auf einem monomeren Gemisch von 40 bis 95% eines Alkylacrylats oder -methacrylats und 5 bis 60% einer ethylenisch ungesättigten Säure, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure. Die säurereiche Polymerkomponente basiert auf einem Monomergemisch aus 90 bis 100% eines Alkylacrylats oder Alkylmethacrylats und 0 bis 10% einer ethylenisch ungesättigten Säure. Die Herstellung der Zusammensetzung erfolgt durch wäßrige Emulsionspolymerisation, wobei die säurereiche Polymerkomponente in Anwesenheit der säurearmen Polymerkomponente oder umgekehrt polymerisiert wird. Der pH der Zusammensetzung wird durch Zugabe von Ammoniumhydroxid oder Natriumhydroxid auf den gewünschten Wert eingestellt. Die Zusammensetzung ist als druckempfindlicher Klebstoff, Laminationsklebstoff, Klebstoff für textile Gewebe, Fliesen und Verpackungen und als Holzleim brauchbar.

In der US-A-4,420,583 und der EP-A-098091 wird eine Bindemittelzusammensetzung aus einer säurereichen Polymer-Dispersion und einem Lösungspolymerisat beschrieben. Der Latex basiert auf einer Monomerzusammensetzung von Vinylaromaten und Alkyl(meth)acrylaten sowie bis zu 20% einer ethylenisch ungesättigten Säure. Das Lösungspolymerisat enthält mindestens 10% eines (Halogenhydroxypropyl)ammoniumgruppen-haltigen Monomers. Die Zusammensetzung ist lagerstabil und härtet nach Zugabe von Base (NaOH o. ä.) bei Raumtemperatur aus. Sie findet für formaldehydfreie Bindemittel, Kleber und Beschichtungen Verwendung.

Die US-A-5,314,943 beschreibt eine Mischung bestehend aus einer Polymer-Dispersion und einem wasserlöslichen Copolymer und deren Verwendung als Bindemittel für Faservliese. Das Polymerisat enthält neben Vinylaromaten und Alkyl(meth)acrylaten bevorzugt bifunktionelle Monomere wie Butadien und Vinylacrylate. Das Lösungspolymerisat ist in bis zu 5% in der Mischung enthalten und besteht aus 25–60% einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure und 40–75% einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure. Die Zusammensetzung zeichnet sich durch eine geringe Viskosität und eine hohe Festigkeit im ausgehärteten Zustand aus. Nachteilig sind die hohen Temperaturen, die zur Aushärtung notwendig sind.

Die US-A-4,868,016 beschreibt eine Zusammensetzung auf Basis von wenigstens einem thermoplastischen, in wäßrigem alkalischem Medium unlöslichen Latexpolymer und wenigstens einem alkalilöslichen Polymer, das mit dem Latexpolymer nicht kompatibel ist. Das Latexpolymer ist ein in Wasser dispergiertes Polymer, das aus Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, vinylaromatischen Verbindungen und Vinylestern aufgebaut sein kann und zusätzlich 0,5 bis 3 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert enthält. Auch das alkalilösliche Polymer ist aus den genannten Monomeren aufgebaut, enthält jedoch 10 bis 60 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure. Zur Einstellung des pH-Wertes auf > 7 kann die Zusammensetzung Ammoniak, Triethylamin, Ethylamin oder Dimethylhydroxyethylamin enthalten. Sie ist dazu brauchbar, Substrate mit einem Überzug zu versehen.

Die vorgenannten Formkörper enthalten oftmals noch flüchtige Bestandteile, die z. T. als unangenehmer Geruch wahrgenommen werden. Flüchtige Bestandteile sind beispielsweise Restmonomere, nicht polymerisierbare Verunreinigungen der Monomere und flüchtige Abbauprodukte der Polymere. Flüchtige, geruchsbelastende Bestandteile sind insbesondere auch niedermolekulare Amine, die häufig als Vernetzer oder Vernetzungshilfsmittel oder zum Zwecke der Neutralisation in Bindemitteln enthalten sind. Eine merkliche Freisetzung geruchsbildender Bestandteile ist insbesondere dann zu verzeichnen, wenn die Formkörper thermisch belastet werden, beispielsweise wenn die Erzeugnisse im Dachausbau oder im Automobilausbau verwendet werden. Hier werden oftmals Temperaturen erreicht, die zu einer nicht mehr tolerierbaren Geruchsbelästigung führen. Aus der DE-A 30 23 023 ist grundsätzlich bekannt, daß wäßrige Polymerisatdispersionen durch Zugabe von Aktivkohle geruchsarm gestaltet werden können. Die Verwendung von Aktivkohle zur geruchsarmen Gestaltung von thermisch härtbaren Zubereitungen, die Aminoalkohole enthalten, wird nicht vorgeschlagen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, formaldehydfreie Bindemittel für Formkörper zur Verfügung zu stellen, die ein rasches Härten bei niedriger Temperatur erlauben und dem Substrat gute mechanische Eigenschaften und eine hohe Klimabeständigkeit verleihen. Zudem sollen die so erhältlichen Formkörper auch bei erhöhten Temperaturen nicht zu einer Geruchsbelästigung führen. Ferner sollten derartige Formkörper, sofern sie im Automobilbau eingesetzt werden, ein positives Fogging-Verhalten aufweisen. Unter Fogging bzw. Window-Fogging versteht man das inwendige Beschlagen von Scheiben in Kraftfahrzeugen, das auf die Emission flüchtiger Bestandteile aus Fahrzeuginnenausstattungsmaterialien zurückzuführen ist. (Eine ausführliche Diskussion des Window-Foggings findet sich z. B. in D. Eisele, Melland Textberichte 1987, S. 206–215 sowie P. Hardt et al., Textilpraxis International, 49 (1994), S. 163–167.)

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird, wenn man eine Zusammensetzung verwendet, die wenigstens ein Polymerisat mit Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen, wenigstens ein Amin mit mindestens zwei Hydroxyalkylgruppen und Aktivkohle enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind geruchsarme, thermisch härtbare Zusammensetzungen, enthaltend

- A) mindestens ein durch radikalische Polymerisation erhältliches Polymerisat, das ≥ 10 Gew.-% einer α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure und/oder deren Anhydride einpolymerisiert enthält,
- B) mindestens ein Alkanolamin mit wenigstens zwei Hydroxyalkylgruppen und
- C) 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A und B, Aktivkohle und/oder Kohlenstoffmolekularsiebe.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht Alkyl vorzugsweise für geradkettige oder verzweigte C_1 - C_{18} -Alkylreste, insbesondere C_1 - C_{12} - und besonders bevorzugt C_1 - C_6 -Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Dodecyl oder n-Stearyl. Hydroxyalkyl steht vorzugsweise für Hydroxy- C_1 - C_6 -alkyl und insbesondere für 2-Hydroxyethyl und 2- oder 3-Hydroxypropyl. Cycloalkyl steht vorzugsweise für C_5 - C_7 -Cyclohexyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl. Aryl steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten als Komponente A ein Polymerisat P1, welches zu 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 100 Gew.-%, insbesondere 40 bis 100 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 50 bis 100 Gew.-% aus mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure (Monomer a) aufgebaut ist. Das Polymerisat kann auch teilweise oder vollständig in Form eines Salzes vorliegen, bevorzugt ist die saure Form. Sie sind im wesentlichen frei von Carbonsäureanhydridstrukturen.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Polymerisats P1 ist größer als 500 und im allgemeinen kleiner als 5 Millionen. Die K-Werte der Polymerisate, die ein Maß für das Molekulargewicht darstellen, liegen im allgemeinen im Bereich von 5 bis 150 (gemessen in 1 gew.-%iger Lösung). Der K-Wert ist eine relative Viskositätszahl, die in Analogie zu DIN 53726 bestimmt wird (siehe hierzu H. Fikentscher, Cellulosechemie, Vol. 13, 1932, S. 58–64 und Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 23, S. 967–968).

Das Polymerisat muß im Mittel mindestens 4 Carbonsäuregruppen und/oder davon abgeleitete Salzgruppen pro Polymerkette enthalten.

Brauchbare ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind insbesondere C_3 - C_6 -Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, 2-Methylmaleinsäure und Itaconsäure sowie Halbestere von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wie z. B. Maleinsäuremonoalkylester von C_1 - C_7 -Alkoholen.

Die Polymerisate können auch ausgehend von ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäureanhydriden, gegebenenfalls im Gemisch mit den erwähnten Carbonsäuren, erhalten werden. Die Anhydridfunktionen werden unter den Polymerisationsbedingungen, z. B. bei der Lösungs- oder Emulsionspolymerisation im wäßrigen Medium, oder im An-

schluß an die Polymerisation durch Umsetzung mit einer Säure oder Base in Carbonsäuregruppen überführt. Brauchbare ethylenisch ungesättigte Carbonsäureanhydride sind insbesondere Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Acrylsäureanhydrid und Methacrylsäureanhydrid.

- Neben den bisher genannten Monomeren (Monomere a) kann das Polymerisat P1 noch 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 80 Gew.-%, insbesondere 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 50 Gew.-%, mindestens eines weiteren Monomeren einpolymerisiert enthalten. Brauchbare Comonomere sind:

- Vinylaromatische Verbindungen wie Styrol, α -Methylstyrol und Vinyltoluole (Monomere b₁);
Lineare 1-Olefine, verzweigte 1-Olefine oder cyclische Olefine (Monomere b₂), wie z. B. Ethen, Propen, Buten, Isobuten, Penten, Cyclopenten, Hexen, Cyclohexen, Octen, 2,4,4-Trimethyl-1-penten gegebenenfalls in Mischung mit 2,4,4-Trimethyl-2-penten, C₈-C₁₀-Olefin, 1-Dodecen, C₁₂-C₁₄-Olefin, Octadecen, 1-Eicosen (C₂₀), C₂₂-C₂₄-Olefin; metallocenkatalytisch hergestellte Oligoolefine mit endständiger Doppelbindung, wie z. B. Oligopropen, Oligohexen und Oligooctadecen; durch kationische Polymerisation hergestellte Olefine mit hohem α -Olefin-Anteil, wie z. B. Polyisobuten. Vorzugsweise ist jedoch kein Ethen oder kein lineares 1-Olefin in das Polymerisat einpolymerisiert;
Butadien;
Vinyl- und Allylalkylether mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wobei der Alkylrest noch weitere Substituenten wie eine Hydroxylgruppe, eine Amino- oder Dialkylaminogruppe oder eine bzw. mehrere Alkoxyatgruppen tragen kann (Monomere b₃), wie z. B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, Isobutylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Vinylcyclohexylether, Vinyl-4-hydroxybutylether, Decylvinylether, Dodecylvinylether, Octadecylvinylether, 2-(Diethylamino)ethylvinylether, 2-(Di-n-butyl-amino)ethylvinylether, Methylbiglykolvinylether sowie die entsprechenden Allylether bzw. deren Mischungen;
Acrylamide und alkylsubstituierte Acrylamide (Monomere b₄), wie z. B. Acrylamid, Methacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Methyl-(meth)acrylamid;
Sulfogruppenhaltige Monomere (Monomere b₅), wie z. B. Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonat, Vinylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropane-sulfonsäure, deren entsprechende Alkali- oder Ammoniumsalze bzw. deren Mischungen;
C₁- bis C₈-Alkylester oder C₁- bis C₄-Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure oder Ester von mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure (Monomere b₆), wie z. B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Butandiol-1,4-monocacrylat, Maleinsäuredibutylester, Ethyldiglykolacrylat, Methylpolyglykolacrylat (11 EO), (Meth)acrylsäureester von mit 3,5,7,10 oder 30 Mol Ethylenoxid umgesetztem C₁₂/C₁₅-Oxoalkohol bzw. deren Mischungen;
Alkylaminoalkyl(meth)acrylate oder Alkylaminoalkyl(meth)acrylamide oder deren Quaternisierungsprodukte (Monomere b₇) wie z. B. 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)-propyl(meth)acrylat, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethyl(meth)acrylat-chlorid, 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid-chlorid;
Vinyl- und Allylester von C₁- bis C₃₀-Monocarbonsäuren (Monomere b₈), wie z. B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylnonoat, Vinyldecanoat, Vinylpivalat, Vinylpalmizat, Vinylstearat, Vinylaurat.

- Als weitere Monomere b₉ seien noch genannt:

N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, Styrol, α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, Butadien, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, Allylalkohol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylchlorid, Acrolein, Methacrolein und Vinylcarbazol bzw. Mischungen davon.

- Bevorzugte weitere Monomere sind die erwähnten Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure, die vinylaromatischen Verbindungen, Butadien, Vinylester, (Meth)acrylnitril und die erwähnten (Meth)acrylamide.

Besonders bevorzugte Comonomere b sind Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylate, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Butylmethacrylate, Hydroxyethylacrylate, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylate, Hydroxyethylmethacrylat, Styrol, Butadien, Vinylacetat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid und/oder N-Butylacrylamid.

Die Polymerisate können nach üblichen Polymerisationsverfahren hergestellt werden, z. B. durch radikalische Substanz-, Emulsions-, Suspensions-, Dispersions-, Fällungs- und Lösungspolymerisation. Bei den genannten Polymerisationsverfahren wird bevorzugt unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom. Für alle Polymerisationsmethoden werden die üblichen Apparaturen verwendet, z. B. Rührkessel, Rührkesselskaskaden, Autoklaven, Rohrreaktoren und Kneten. Bevorzugt wird nach der Methode der Lösungs-, Emulsions-, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation gearbeitet. Besonders bevorzugt sind die Methoden der Lösungs- und Emulsionspolymerisation im wäßrigen Medium.

Die Anwendung der wäßrigen radikalischen Lösungspolymerisation ist bevorzugt für wasserlösliche Polymere und Copolymere P1, die vorzugsweise aus von 50 bis 100 Gew.-% der erwähnten Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride, Halbester oder einer Mischung von zwei oder mehreren dieser Verbindungen aufgebaut sind. Ihr gewichtsmittleres Molekulargewicht liegt im allgemeinen im Bereich von 500 bis 1 000 000, vorzugsweise 2000 bis 200 000. Die K-Werte der Polymerisate liegen im allgemeinen im Bereich von 5 bis 150, vorzugsweise 15 bis 100 (gemessen in 1 gew.-%iger Lösung in Wasser). Der Feststoffgehalt liegt im allgemeinen im Bereich von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%. Die Polymerisation kann bei Temperaturen von 20 bis 300, vorzugsweise von 60 bis 200°C durchgeführt werden. Die Durchführung der Lösungspolymerisation erfolgt in üblicher Weise, z. B. wie in der EP-A-75 820 oder DE-A-36 20 149 beschrieben.

Die Anwendung der wäßrigen Emulsionspolymerisation empfiehlt sich für Polymerisate P1, die aus 10 bis 50 Gew.-% der erwähnten Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride, Halbester oder Mischungen davon aufgebaut sind. Sie weisen vor-

zugswise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 2 000 000, vorzugsweise 5000 bis 500 000 auf. Die K-Werte liegen im allgemeinen im Bereich von 10 bis 150 (1 gew.-%ig in Dimethylformamid). Die gewichtsmittlere Teilchengröße (bestimmt mittels Ultrazentrifuge) liegt vorzugsweise im Bereich von 50 bis 1000 nm. Die Dispersion kann monomodale oder polymodale Teilchengrößenverteilung aufweisen. Die Emulsionspolymerisation kann so durchgeführt werden, daß der Feststoffvolumengehalt im Bereich von 20 bis 70%, vorzugsweise 30 bis 60% liegt.

Die Durchführung der Emulsionspolymerisation mit den erwähnten Carbonsäuregruppen enthaltenden Monomeren erfolgt in üblicher Weise, z. B. wie in der DE-A-31 34 222 oder der US-A-5,100,582 beschrieben.

Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen (Initiatoren) durchgeführt. Man benötigt von diesen Verbindungen vorzugsweise 0,05 bis 15, besonders bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren.

Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxoester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren, die wasserlöslich oder auch wasserunlöslich sein können, sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxid, Dilauroylperoxid, Methyläthylketonperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat, Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4-Azobis(4-cyanovaleriansäure). Auch die bekannten Redox-Initiatorsysteme können als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden.

Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden, z. B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat. Für die Polymerisation in wäßrigem Medium werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

Um Polymerisate mit niedrigem mittleren Molekulargewicht herzustellen, ist es oft zweckmäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler verwendet werden, wie beispielsweise organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan, C₁- bis C₄-Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Hydroxylammoniumsalze wie Hydroxylammoniumsulfat, Ameisensäure, Natriumbisulfat oder Isopropanol. Die Polymerisationsregler werden im allgemeinen Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren eingesetzt.

Um höhermolekulare Copolymerisate herzustellen, ist es oft zweckmäßig, bei der Polymerisation in Gegenwart von Vernetzern zu arbeiten. Solche Vernetzer sind Verbindungen mit zwei oder mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie beispielsweise Diacrylate oder Dimethacrylate von mindestens zweiwertigen gesättigten Alkoholen, wie z. B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat, Butandiol-1,4-dimethacrylat, Hexandiol-1,4-diacrylat, Hexandiol-1,4-dimethacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, 3-Methylpentandiol-1,4-diacrylat und 3-Methylpentandiol-1,4-dimethacrylat. Auch die Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Alkoholen mit mehr als 2 OH-Gruppen können als Vernetzer eingesetzt werden, z. B. Trimethylolpropantriacrylat oder Trimethylolpropantrimethacrylat. Eine weitere Klasse von Vernetzern sind Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyethylen glykolen oder Polypropylen glykolen mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 9 000. Auch Divinylbenzol ist geeignet.

Die Vernetzer werden vorzugsweise in Mengen von 10 ppm bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, eingesetzt.

Wird nach der Methode der Emulsions-, Fällungs-, Suspensions- oder Dispersionspolymerisation gearbeitet, so kann es vorteilhaft sein, die Polymertröpfchen bzw. Polymerteilchen durch grenzflächenaktive Hilfsstoffe zu stabilisieren. Typischerweise verwendet man hierzu Emulgatoren oder Schutzkolloide. Es kommen anionische, nichtionische, kationische und amphotere Emulgatoren in Betracht. Bevorzugt sind anionische Emulgatoren, beispielsweise Alkylbenzolsulfonsäuren, sulfonierte Fettsäuren, Sulfosuccinate, Fettalkoholsulfate, Alkylphenolsulfate und Fettalkoholethersulfate. Als nichtionische Emulgatoren können beispielsweise Alkylphenolethoxylate, Primäralkoholethoxylate, Fettsäureethoxylate, Alkanolamidethoxylate, Fettaminethoxylate, EO/PO-Blockcopolymeren und Alkylpolyglucoside verwendet werden.

Als kationische Emulgatoren können Aminoalkoxylate, Alkylbetaine, Alkylamidobetaine und/oder Sulfobetaine eingesetzt werden.

Typische Schutzkolloide sind beispielsweise Cellulosederivate, Polyethylen glykol, Polypropylen glykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylether, Stärke und Stärkederivate, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazolin und Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid enthaltende Copolymerisate, wie sie z. B. in DE 25 01 123 beschrieben sind.

Die Emulgatoren oder Schutzkolloide werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, eingesetzt.

Wird in wäßriger Emulsion, Lösung oder Verdünnung polymerisiert, können die Monomere vor oder während der Polymerisation ganz oder teilweise durch übliche, anorganische oder organische Basen neutralisiert werden.

Besonders bevorzugt werden die ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren vor und während der Polymerisation nicht neutralisiert. Bevorzugt wird auch nach der Polymerisation kein Neutralisierungsmittel, abgesehen vom Alkanolamin (B), zugesetzt.

Wird das Polymerisat nach der Methode einer Lösungs-, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation in einem wasserdampf flüchtigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch hergestellt, so kann das Lösungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf abgetrennt werden, um so zu einer wäßrigen Lösung oder Dispersion zu gelangen. Das Polymerisat kann von dem organischen Verdünnungsmittel auch durch einen Trocknungsprozeß abgetrennt werden.

Das Polymerisat P1 kann auch durch Pfropfung von Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid bzw. einer Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid enthaltenden Monomermischung auf eine Pfropfgrundlage erhalten werden. Geeignete Pfropfgrundlagen sind beispielsweise Monosaccharide, Oligosaccharide, modifizierte Polysaccharide und Alkylpolygly-

koether. Solche Pfropfpolymerisate sind beispielsweise in DE-A-40 03 172 und EP-A-116 930 beschrieben.

Als Komponente (B) sind Alkanolamine der Formel geeignet:

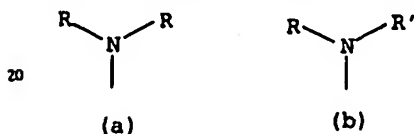


in der R^a für ein H-Atom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_{10} -Hydroxyalkylgruppe steht und R^b und R^c für eine C_1 - C_{10} -Hydroxyalkylgruppe stehen.

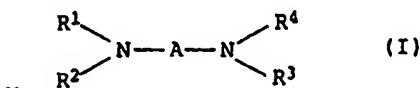
Besonders bevorzugt stehen R^b und R^c unabhängig voneinander für eine C_2 - C_5 -Hydroxyalkylgruppe und R^a für ein H-Atom, eine C_1 - C_5 -Alkylgruppe oder eine C_2 - C_5 -Hydroxyalkylgruppe.

Als Verbindungen der Formel I seien z. B. Diethanolamin, Triethanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin, Methyl-diethanolamin, Butyl-diethanolamin und Methyl-diisopropanolamin genannt. Besonders bevorzugt ist Triethanolamin.

Weiterhin geeignet sind Alkanolamine, die ausgewählt sind unter wasserlöslichen, linearen oder verzweigten aliphatischen Verbindungen, die pro Molekül wenigstens zwei funktionelle Aminogruppen vom Typ (a) oder vom Typ (b)



worin R für Hydroxyalkyl steht und R' für Alkyl steht, enthalten. Dabei handelt es sich vorzugsweise um mindestens eine Verbindung der Formel I:

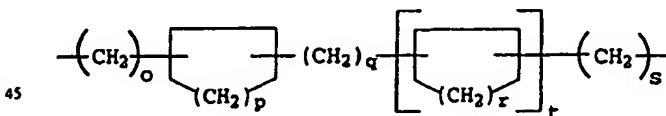


worin

A für C_2 - C_{18} -Alkylen steht, das gegebenenfalls substituiert ist durch ein oder mehrere Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Hydroxyalkyl, Cycloalkyl, OH und NR^6R^7 , wobei R^6 und R^7 unabhängig voneinander für H, Hydroxyalkyl oder Alkyl stehen,

und das gegebenenfalls unterbrochen ist durch ein oder mehrere Sauerstoffatome und/oder NR^5 -Gruppen, wobei R^5 für H, Hydroxyalkyl, $(\text{CH}_2)_n\text{NR}^6\text{R}^7$, wobei n für 2 bis 5 steht und R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, oder Alkyl, das seinerseits durch ein oder mehrere NR^3 -Gruppen, wobei R^3 die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, unterbrochen und/oder durch ein oder mehrere NR^6R^7 -Gruppen substituiert ist, wobei R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, steht;

oder A für einen Rest der Formel steht:



worin

o, q und s unabhängig voneinander für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 stehen,

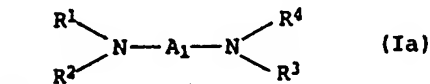
p und r unabhängig voneinander für 1 oder 2 stehen und t für 0, 1 oder 2 steht,

wobei die cycloaliphatischen Reste auch durch 1, 2 oder 3 Alkylreste substituiert sein können und

R^1 , R^2 und R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H, Hydroxyalkyl, Alkyl oder Cycloalkyl stehen, wobei die Verbindungen pro Molekül mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei Hydroxyalkylgruppen aufweisen.

Als Komponente (B) besonders bevorzugt sind:

(1) Verbindungen der Formel Ia

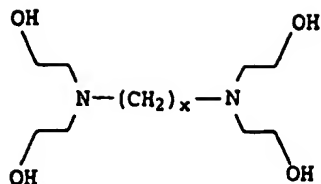


worin

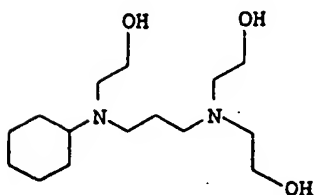
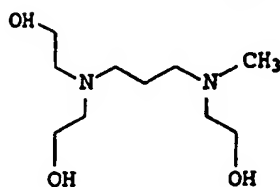
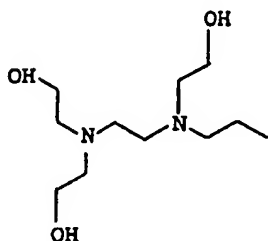
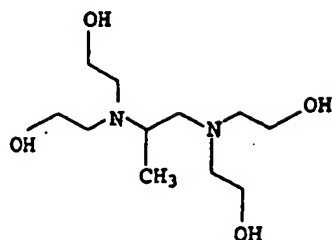
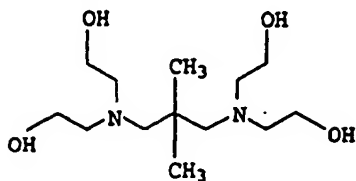
A_1 für C_2 - C_{12} -Alkylen steht, das gegebenenfalls durch mindestens eine Alkylgruppe und/oder mindestens eine NR^6R^7 -Gruppe substituiert ist, wobei R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Alkyl oder Hydroxyalkyl stehen und

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Hydroxyalkyl oder H stehen oder einer der Reste R^1 und R^2 und/oder einer der Reste R^3 und R^4 für Alkyl oder Cycloalkyl steht.

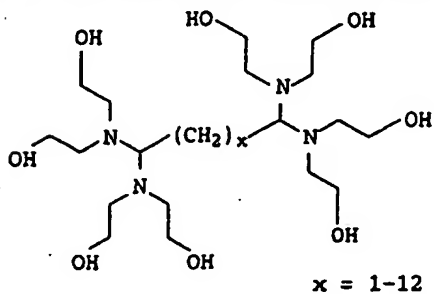
Besonders brauchbare Verbindungen dieses Typs sind die Verbindungen der folgenden Formeln:



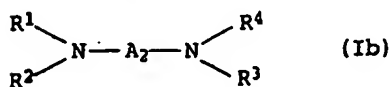
worin x für 2 bis 12, insbesondere 2, 3, 6, 8, 10 oder 12 steht,



Verbindungen der Formel Ia sind auch die Aminale der Formel



(2) Verbindungen der Formel Ib

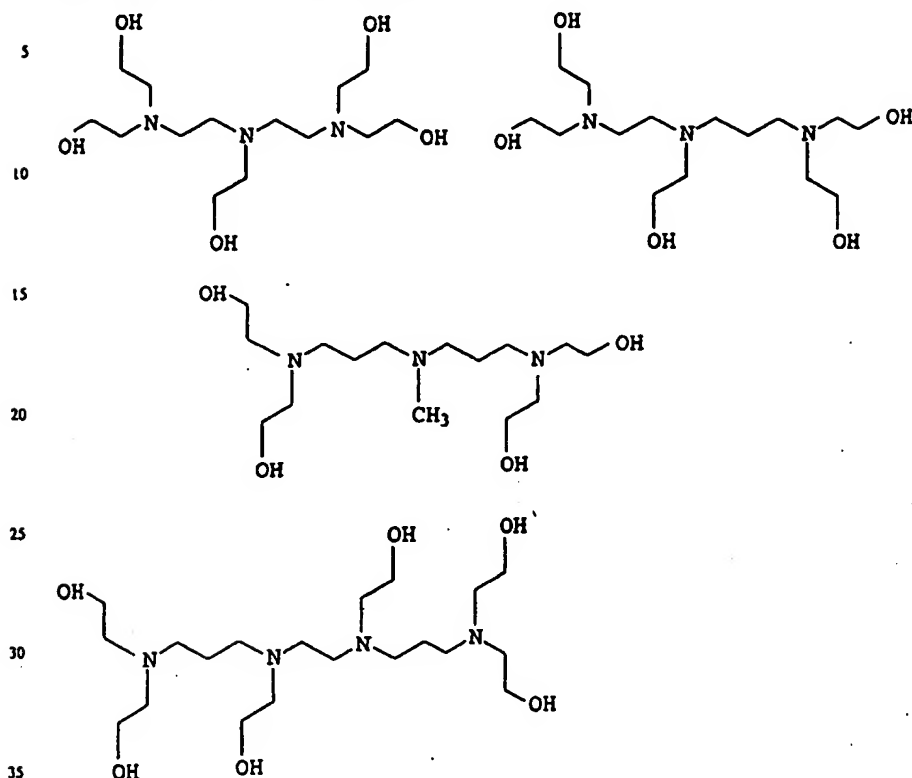


worin

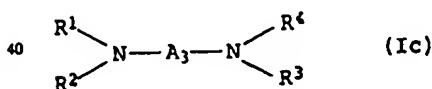
A_2 für C_2-C_8 -Alkylen steht, das durch mindestens eine NR^5 -Gruppe unterbrochen ist, wobei R^5 (oder die Reste R^5 unabhängig voneinander) für Hydroxyalkyl oder Alkyl steht (stehen) und R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Hydroxyalkyl oder H stehen.

DE 197 35 958 A 1

Vorzugsweise ist der Rest A_3 durch ein oder zwei Gruppen NR^5 unterbrochen. Besonders brauchbare Verbindungen dieses Typs sind die Verbindungen der folgenden Formeln:



(3) Verbindungen der Formel Ic



worin

A_3 für C_2-C_8 -Alkylen steht, das durch mindestens eine NR^5 -Gruppe unterbrochen ist, wobei R^5 für H, Hydroxyalkyl oder $CH_2CH_2NR^6R^7$ steht,

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Alkyl stehen, das gegebenenfalls durch mindestens eine NR^5 -Gruppe unterbrochen und/oder durch mindestens eine NR^6R^7 -Gruppe substituiert ist,

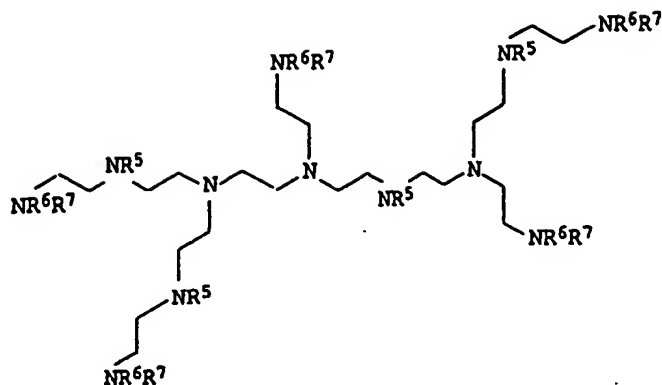
R^5 für H, Hydroxyalkyl oder $-R^8NR^6R^7$ steht und

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für H, Hydroxyalkyl oder $-R^8NR^6R^7$ stehen,

R^8 für einen Ethylen- oder Propylenrest steht,

wobei (durchschnittlich) wenigstens 30%, insbesondere > 60% und bevorzugt > 80% der (hydroxyalkylierbaren) N-Atome eine Hydroxyalkylgruppe tragen.

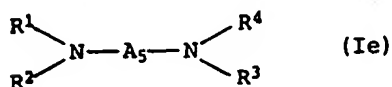
Vorzugsweise ist die C_2-C_8 -Alkylengruppe durch mindestens zwei Gruppen NR^5 unterbrochen. Besonders brauchbare Verbindungen dieses Typs sind Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Polyethylenimininen verschiedener Molekulargewichte mit mehreren Strukturelementen NR^6R^7 und NR^5 . Brauchbare Polyethylenimine sind solche, deren gewichtsmittleres Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 2 000 000 liegt. Die nachfolgende schematische Formel soll die Verbindung dieses Typs erläutern:



worin

R^5 für H, Hydroxyethyl oder $-R^8NR^6R^7$ steht und R^6 und R^7 für H, Hydroxyethyl oder $-R^8NR^6R^7$ und R^8 für $(CH_2)_2$ steht, wobei im Mittel $> 40\%$, insbesondere $> 60\%$ und besonders bevorzugt $> 80\%$ der ethoxilierbaren NH-Funktionen des Polyethylenimins mit Ethylenoxid umgesetzt sind.

(4) Verbindungen der Formel Ie

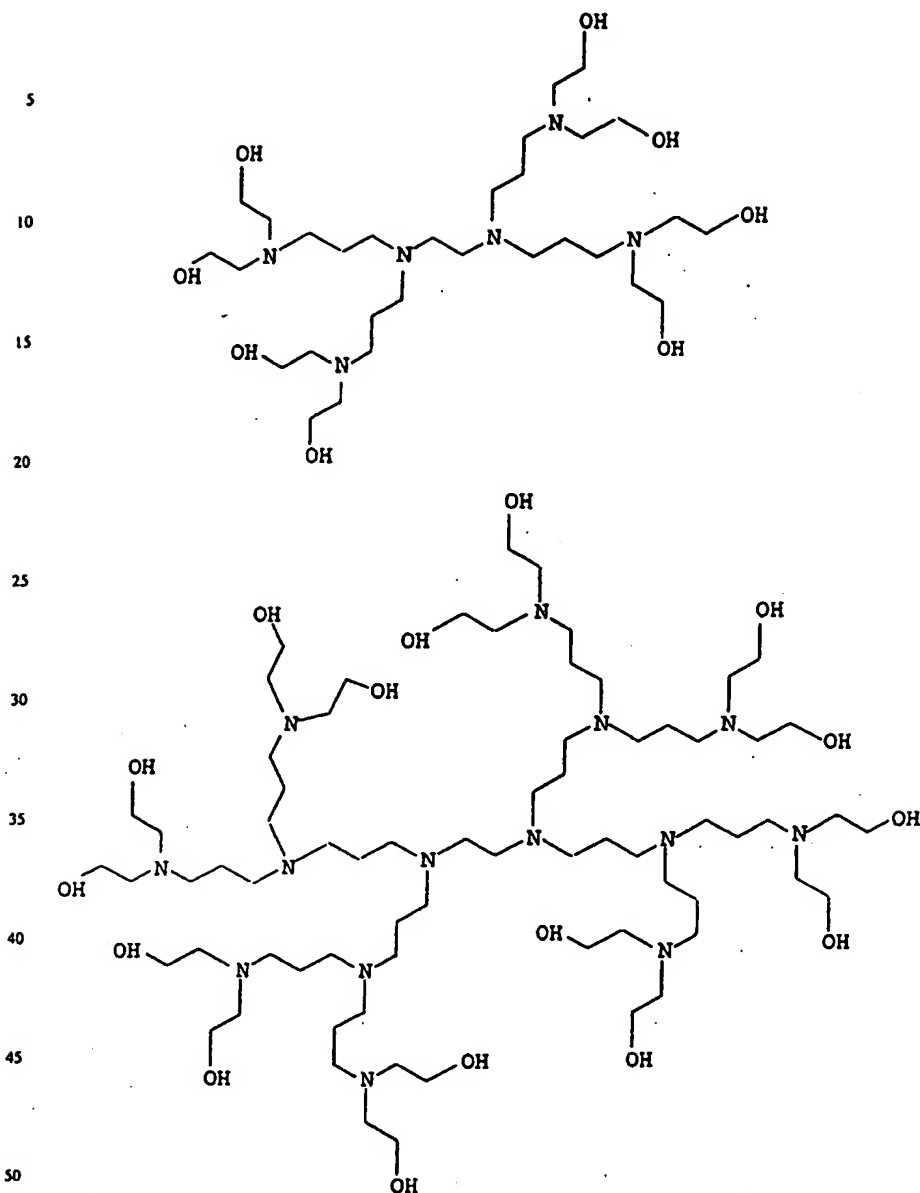


worin

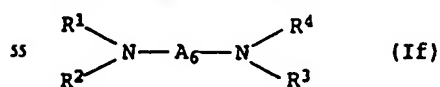
A_5 für C_6-C_{18} -Alkylen steht, das durch mindestens eine NR^5 -Gruppe unterbrochen ist, wobei R^5 für $(CH_2)_nNR^6R^7$ oder Alkyl steht, das gegebenenfalls durch wenigstens eine NR^5 -Gruppe, worin R^5 für $(CH_2)_nR^6R^7$ oder Alkyl steht, unterbrochen und/oder durch mindestens eine NR^6R^7 -Gruppe substituiert ist, n für 2 oder 3 steht und

R^1, R^2, R^3, R^4, R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Hydroxyalkyl oder H stehen.

Besonders brauchbare Verbindungen dieses Typs sind Polyamine der Formeln:



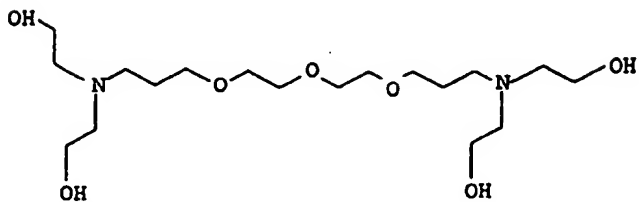
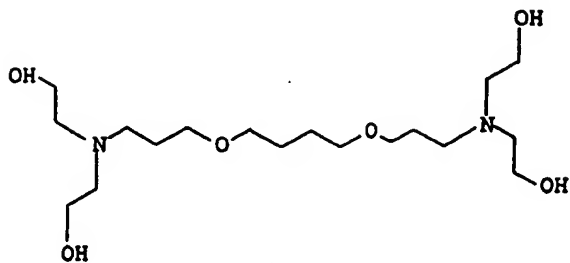
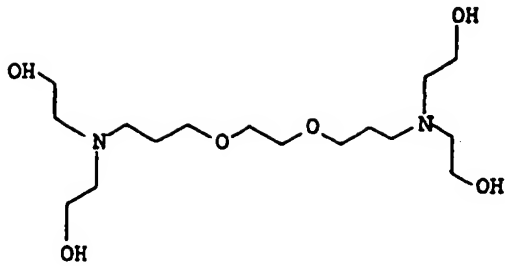
(5) Verbindungen der Formel If



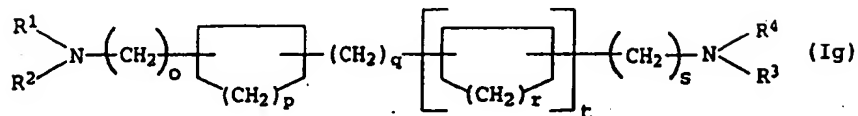
worin

A_6 für C_2-C_{12} -Alkylen steht, das durch mindestens ein Sauerstoffatom unterbrochen ist und R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Hydroxyalkyl oder H stehen.

Vorzugsweise ist die Alkylenkette durch 1, 2 oder 3 Sauerstoffatome unterbrochen. Besonders brauchbare Verbindungen dieses Typs sind die Verbindungen folgender Formeln:



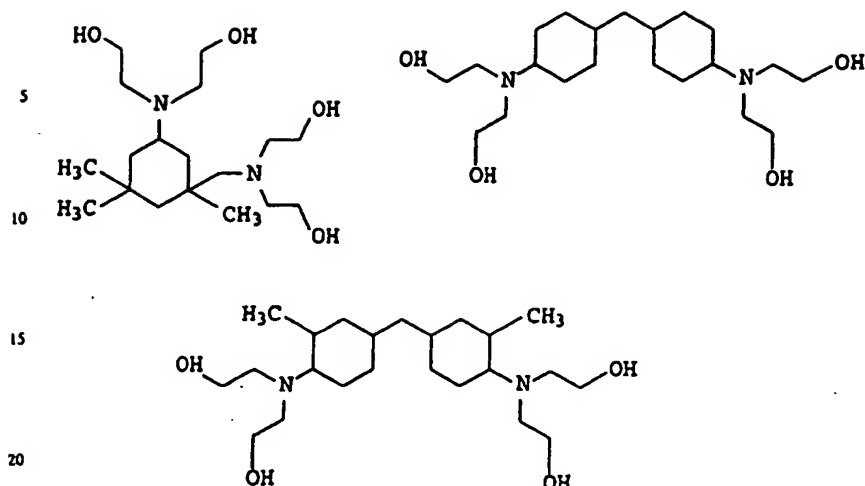
(6) Verbindungen der Formel Ig



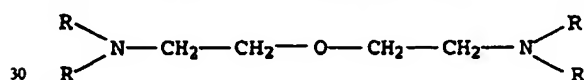
worin

o, q und s unabhängig voneinander für 0 oder eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 stehen;
p und r unabhängig voneinander für 1 oder 2 stehen und für 0, 1 oder 2 steht,
wobei die cycloaliphatischen Ringe auch durch 1, 2 oder 3 Alkylreste substituiert sein können, und
R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Hydroxyalkyl oder H stehen.

Besonders brauchbare Verbindungen dieses Typs sind



(7) Polyalkanolamine, die erhältlich sind durch Kondensation von Di- oder Trialkanolaminen mit sich selbst oder untereinander, gegebenenfalls in Gegenwart von ein- bzw. mehrwertigen Alkoholen oder ein- bzw. mehrwertigen Aminen. Ein Beispiel für derartige oligomere oder polymere Verbindungen ist das aus Triethanol hergestellte Kondensationsprodukt, das idealisiert durch folgende schematische Formel wiedergegeben wird:



R = —CH₂—CH₂—OH

oder —CH₂—CH₂—O—CH₂—CH₂—N $\begin{array}{l} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{R} \end{array}$

Die Verbindungen der Formeln Ia, Ib (ausgenommen die erwähnten Aminale), Ic, Id, Ie, If und Ig können durch Umsetzung der entsprechenden Polyamine mit Alkylenoxiden hergestellt werden.

Die Umsetzung von Aminen mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, zu den entsprechenden Alkanolaminen ist im Prinzip bekannt. Hierzu werden die Amine in Anwesenheit eines Protonendonors – im allgemeinen Wasser – mit den Alkylenoxiden, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 30 und 120°C, unter Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei 1 bis 5 bar, umgesetzt, indem pro zu oxalkylierender N-H-Funktion etwa ein Äquivalent des Alkylenoxids eingesetzt wird. Zur möglichst vollständigen Oxalkylierung kann ein geringer Überschuß an Alkylenoxid verwendet werden, vorzugsweise setzt man aber die stöchiometrische Menge oder sogar einen leichten Unterschluß des Alkylenoxids gegenüber den N-H-Funktionen ein. Die Oxalkylierung kann mit einem Alkylenoxid oder mit einem Gemisch von zwei oder mehreren Alkylenoxiden erfolgen. Wahlweise kann die Alkoxylierung mit zwei oder mehr Alkylenoxiden auch nacheinander erfolgen.

Außer Wasser kommen als Katalysatoren auch Alkohole oder Säuren Frage, bevorzugt ist aber Wasser (zur Oxalkylierung von Aminen vgl. N. Schönfeld, Grenzflächenaktive Ethylenoxid-Addukte, S. 29–33, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1976 bzw. S.P. McManus et al., Synth. Comm. 3, 177 (1973)).

Die als Katalysator und/oder Lösemittel eingesetzte Wassermenge kann je nach Anforderung und Bedarf schwanken. Bei flüssigen, niedrigviskosen Aminen reichen Wassermengen zwischen 1 und 5% aus, um die Reaktion zu katalysieren. Feste, hochviskose oder polymere Amine setzt man vorteilhaft in Wasser gelöst oder dispergiert um; die Wassermenge kann dann zwischen 10 und 90% betragen.

Unter den beschriebenen Bedingungen für die Oxalkylierung in Gegenwart von Wasser werden im wesentlichen nur die -NH-Gruppen umgesetzt. Eine Oxalkylierung der entstehenden OH-Gruppen findet in der Regel nicht statt, so daß im wesentlichen eine Monoalkoxylierung der NH-Gruppen abläuft (d. h. pro mol NH wird maximal 1 mol Alkylenoxid addiert).

Der mittlere Alkoxyierungsgrad der aktiven NH-Gruppen ist bei Verbindungen mit weniger als 5 Stickstoffatomen pro Molekül vorzugsweise > 75%.

Als Ausgangspolyamine kann man beispielsweise verwenden α,ω -Oligomethylendiamine, wie 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Propandiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, 1,8-Oktamethylendiamin, 1,12-Dodecamethylendiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,2-Propandiamin, 2-(Ethylamino)ethylamin, 2-(Methylamino)propylamin, N-(2-Aminoethyl)-1,2-ethanediamin, N-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin, N-(2-Aminoethyl)-N-methylpropanediamin, N,N-Bis-(3-Amino-propyl)-ethylendiamin, 4-Aminoethyl-1,8-octandiamin, 2-Butyl-2-ethyl-1,5-pentandiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethyl-

leodiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, 1,3-Diaminopentan, 3-Isopropylaminopropylamin, Triethylenetetramin oder Tetraethylenpentamin.

Oligo- und Poly-N-(β -hydroxyethyl)aminoverbindungen (Aminale) können auch durch Kondensation von aliphatischen Dialdehyden und Diethanolamin hergestellt werden.

Zu Poly-N-(β -hydroxyethyl)aminoverbindungen (8) gelangt man, wie beispielsweise in der US-A-4.505.839 und der DE-A-32 06 459 beschrieben, durch thermische Kondensation von Triethanolamin zu Poly(triethanolamin) oder durch thermische Kondensation von Alkanolaminen zu hydroxylgruppenhaltigen Polyethern. Die Kondensation der Alkanolamine kann auch, wie in DE-A-12 43 874 beschrieben, in Gegenwart ein- bzw. mehrwertiger primärer oder sekundärer Amine oder ein- bzw. mehrwertiger Alkohole erfolgen. Je nach Kondensationsbedingungen kann das Molekulargewicht dieser Produkte und damit ihre Viskosität im breiten Rahmen variiert werden.

Die gewichtsmittleren Molekulargewichte dieser Polykondensate liegen üblicherweise zwischen 200 und 100 000.

Die Verbindungen der Formeln Ie können durch Alkoxylierung aus sogenannten Dendrimer-Polyaminen hergestellt werden, deren Synthese durch Michael-Addition von aliphatischen Diaminen an Acrylnitril und anschließende katalytische Hydrierung in der 93/14 147 beschrieben ist. Ein Beispiel hierfür ist das hydrierte Addukt von 4 mol Acrylnitril und Ethylendiamin. Dieses Hexamin mit 4 primären Aminogruppen kann auf analoge Weise weiter umgesetzt werden zu dem N-14-Amin mit 8 primären Aminogruppen. Anstelle von Ethylendiamin können auch andere aliphatische Di- und Polyamine eingesetzt werden.

Auch Aminogruppen enthaltende Polymere, wie Polyethylenimin, lassen sich zu den Verbindungen der Formel Ic mit Ethylenoxid in wässriger Lösung zu brauchbaren Poly-N-(β -hydroxyethyl)aminoverbindungen umsetzen, wobei der Umsetzungsgrad der vorhandenen NH-Funktionen im allgemeinen > 40%, insbesondere > 60% und bevorzugt > 80% ist. Die Herstellung von Polyethylenimin ist allgemein bekannt. Polyethylenimine im Molekulargewichtsbereich $M_w = 800$ bis 2 000 000 sind beispielsweise von der Fa. BASF unter der Bezeichnung Lupasol® erhältlich. Polyethylenimine bestehen in der Regel aus verzweigten Polymerketten und enthalten daher primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen. Deren Verhältnis liegt üblicherweise bei ca. 1 : 2 : 1. Bei sehr niedrigen Molekulargewichten sind jedoch auch höhere Anteile primärer Aminogruppen möglich. Auch weitgehend lineare Polyethylenimine, die über spezielle Herstellverfahren zugänglich sind, sind für diese Anwendung geeignet.

Polymere Alkylenimine mit primären und/oder sekundären Aminogruppen, die nach Oxalkylierung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden können, sind beschrieben in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", H. Mark (Editor), Revised Edition, Volume 1, S. 680-739, John Wiley & Sons Inc., New York, 1985.

Es ist auch möglich, Hydroxyalkyl-substituierte Polyalkylenimine durch Polymerisation von N-Hydroxyalkylaziridinen herzustellen.

Weiterhin können auch oxalkylierte Allylamin-Polymere und -Copolymere in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden.

Die Verbindungen der Formel If lassen sich ausgehend von Oxaminen, wie 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadecan-1,12-diamin, 4,11-Dioxatetradecan-1,14-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin herstellen. Geeignete Ausgangsamine sind auch Polyoxoalkylenamine, die von der Fa. Huntsman unter der Bezeichnung Jeffamine® vertrieben werden. Beispiele hierfür sind die Diamine, Jeffamine D-230, Jeffamine D-400, Jeffamine D-2000, Jeffamine D-4000, Jeffamine ED-600, Jeffamine ED-900, Jeffamine ED-2001, Jeffamine EDR-148 sowie die Triamine Jeffamine T-403, Jeffamine T-3000 und Jeffamine T-5000.

Umsetzungsprodukte von aromatischen Polyaminen mit Alkylenoxid sind prinzipiell auch für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet.

Die als Komponente C verwendete Aktivkohle weist in der Regel eine spezifische Oberfläche im Bereich von 500 bis 2 500 m²/g, vorzugsweise im Bereich 800 bis 1 800 m²/g und insbesondere im Bereich von 1 000 bis 1 500 m²/g auf (Langmuir-Oberfläche entsprechend DIN 66131). Bevorzugt wird Aktivkohle mit einem hohen Gehalt an Mikroporen (Porendurchmesser < 2 nm; siehe auch Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 5 ed, Vol. A5, S. 126). Das Porenvolumen der verwendeten Aktivkohle liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 1,4 ml/g, insbesondere 0,4 bis 0,8 ml/g. Davon nehmen die Mikroporen in der Regel 0,2 bis 1,4 ml/g, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 ml/g und insbesondere 0,3 bis 0,4 ml/g ein. Geeignete Aktivkohlen sind im Handel erhältlich.

Geeignete Aktivkohlen umfassen sowohl grobteilige Granulate mit Korngrößen > 500 μ m beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm als auch feinteilige Aktivkohlepulver mit Teilchengröße < 500 μ m. Bevorzugt werden Aktivkohlepulver, insbesondere solche mit Teilchengröße < 200 μ m und ganz besonders bevorzugt < 120 μ m.

Anstelle von oder zusammen mit der Aktivkohle können auch Kohlenstoffmolekularsiebe verwendet werden. Kohlenstoffmolekularsiebe sind z. B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. Vol. B3, S. 9-10 bekannt und kommerziell erhältlich.

Ferner kann die thermisch härtbare Zubereitung zusätzlich ein von P1 verschiedenes, carboxylgruppenarmes Polymerisat P2 enthalten, insbesondere dann, wenn das Polymer P1 wenigstens 50 Gew.-% Carboxylgruppen enthaltende Monomere (a) einpolymerisiert enthält.

Als Polymer P2 kann jedes durch radikalische Polymerisation erhältliche Polymerisat eingesetzt werden, das \leq 5 Gew.-% einer α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure einpolymerisiert enthält. Im allgemeinen wird es sich um ein durch Emulsionspolymerisation erhaltenes Polymerisat handeln. In gleicher Weise können jedoch auch Polymerisate eingesetzt werden, welche durch eine andere Polymerisationsart, beispielsweise durch Suspensionspolymerisation, erhältlich sind. Vorzugsweise wird das Polymerisat in Form einer Dispersion eingesetzt, die insbesondere einen Polymerisatgehalt im Bereich von 40 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-%, aufweist. Es kann sich dabei um eine Primärdispersion handeln, d. h. um eine Dispersion, so wie sie bei der Emulsionspolymerisation anfällt, oder um eine Sekundärdispersion, d. h. um eine Dispersion, die durch nachträgliches Dispergieren eines bereits isolierten Polymerisates im Dispersionsmedium erhalten worden ist.

Beim Dispersionsmedium handelt es sich in der Regel um Wasser. Es können jedoch auch mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, wie Alkohole und Ketone, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Buta-

nol, Aceton oder Methylethylketon, enthalten sein.

Im Allgemeinen ist das Polymerisat P2 aufgebaut aus:

60 bis 100 Gew.-Teilen, vorzugsweise 80 bis 100 Gew.-Teilen bezogen auf Gesamtgewicht der Monomere für das Polymerisat P2, wenigstens eines einpolymerisierbaren Monomers (Hauptmonomer),

5 0 bis 35 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-Teilen, wenigstens eines funktionellen Monomers (Comonomer) und 0 bis 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0 bis 3 Gew.-Teilen, einer α,β -ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure.

Das Hauptmonomer ist vorzugsweise ausgewählt unter

- 10 - Estern aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen C_1 - C_{12} , vorzugsweise C_1 - C_8 - und insbesondere C_1 - C_4 -Alkanolen. Derartige Ester sind insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat und -methacrylat;
- vinylaromatischen Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole;
- 15 - Vinylestern von C_1 - C_{18} -Mono- oder -Dicarbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinylaurat und Vinylstearat;
- Butadien.

Besonders bevorzugte Hauptmonomere sind Methylmethacrylat, Methacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Styrol und Vinylacetat.

20 Geeignete Comonomere sind insbesondere die für P1 genannten Monomere b2, b3, b4, b5, b7, b9 sowie ferner

- Acrylnitril, Methacrylnitril;
- C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylester von C_3 - bis C_6 -Mono- oder Dicarbonsäuren (siehe oben), insbesondere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, oder deren mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder
- 25 Mischungen davon alkoxylierte Derivate, oder Ester von mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxylierten C_1 - bis C_{18} -Alkoholen mit den erwähnten Säuren (Monomere b6), wie z. B. Hydroxyethyl-(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Butandiol-1,4-monoacrylat, Ethyldiglykolacrylat, Methylpolyglykolacrylat (11 EO), (Meth)acrylsäureester von mit 3,5,7,10 oder 30 Mol Ethylenoxid umgesetztem C_{13} / C_{15} -Oxoalkohol bzw. deren Mischungen;
- 30 - Vinylphosphonsäure, Vinylphosphonsäuredimethylester u. a. phosphorhaltige Monomere;
- Allylester von C_1 - bis C_{30} -Monocarbonsäuren;
- Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylchlorid, Acrolein, Methacrolein;
- 1,3-Diketogruppen enthaltende Monomere wie z. B. Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat oder Diacetonacrylamid, harnstoffgruppenhaltige Monomere, wie Ureidoethyl(meth)acrylat, Acrylamidoglykolsäure, Methacrylamidogly-
- 35 kolatmethylether;
- Silylgruppen enthaltende Monomere wie z. B. Trimethoxysilylpropylmethacrylat;
- Glycidylgruppen enthaltende Monomere wie z. B. Glycidylmethacrylat.

Ferner können als Comonomere auch die unter P1 erwähnten vernetzenden Monomere mitpolymerisiert werden.

40 Besonders bevorzugte Comonomere sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat. Ganz besonders bevorzugt sind Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, insbesondere in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmonomere P2.

Bei den α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren handelt es sich insbesondere um solche mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, 2-Methylmaleinsäure oder Itaconsäure sowie Halbestern von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäuremonoalkylester von C_1 - C_8 -Alkanolen.

Die Polymerisate können nach üblichen Polymerisationsverfahren in der für P1 beschriebenen Weise hergestellt werden vorzugsweise jedoch durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation. Für alle Polymerisationsmethoden werden die üblichen Apparaturen verwendet, z. B. Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Autoklaven, Rohrreaktoren und Kneten.

50 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Polymerisate P2 durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines Polymeren P1 hergestellt, das wenigstens 50 Gew.-% Carboxylgruppen enthaltende Monomere einpolymerisiert enthält. Hierbei werden Kern-Schale-Polymerisate erhalten, die einen Kern aus den Polymeren P2 und eine hydrophile Schale aus dem Polymeren P1 enthalten. Ähnlich aufgebaute Kern-Schale-Polymere werden erhalten, wenn man auf eine vorgelegte Emulsion der Polymere P2 die für die Herstellung der Polymere P1 erforderliche Monomermischung aufpolymerisiert. Das Polymer P1 kann in gelöster Form in dem für die Herstellung von P2 erforderlichen Reaktionsmedium als fertiges Polymer vorgelegt, oder in situ hergestellt werden, indem man zuerst eine Monomermischung 1 polymerisiert, die zu einem Polymer P1 führt und anschließend eine Monomermischung 2 aufpolymerisiert, die zu einem Polymer P2 führt.

Die für die Polymerisation von P2 erforderlichen Hilfsmittel, wie Initiatoren und gegebenenfalls Regler, und grenzflächenaktiven Substanzen, wie Emulgatoren und Schutzkolloide, entsprechen den für P1 genannten Hilfsmitteln.

60 Ferner kann es von Vorteil sein, Monomere, die saure Gruppen wie Carboxyl- oder Sulfogruppen aufweisen, mit einer geeigneten Base vor oder während der Polymerisation zu neutralisieren. Geeignete Basen sind z. B. die Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, die Erdalkalimetalloxide, die Alkalimetallcarbonate, bevorzugt die entsprechenden Calcium-, Natrium- oder Kaliumsalze, sowie Ammoniak, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine wie Ethanolamin, Di- oder Triethanolamin, Triethylamin oder Morpholin. Bevorzugt wird jedoch auf geruchsbildende Amine verzichtet. Besonders bevorzugt wird auf eine Neutralisation ganz verzichtet.

65 Werden die Polymerisate P2 durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation hergestellt, fallen sie als feinteilige, stabile Dispersion an. Die Teilchengröße der Polymerteilchen P2 in der Dispersion, wie sie beispielsweise durch

quasielastische Lichtstreuung oder mittels der analytischen Ultrazentrifuge bestimmt werden können, liegen im allgemeinen im Bereich von 20 bis 1 500 nm und vorzugsweise 40 bis 500 nm. Die Größenverteilung der Teilchen in diesen Dispersionen kann monomodal oder polymodal sein. Die Molekulargewichte der Polymerisate P2 liegen in der Regel im Bereich von 1 000 bis 2 000 000 Dalton (Gewichtsmittel) und insbesondere im Bereich von 5 000 bis 500 000 Dalton. Als Maß für das Molekulargewicht kann der K-Wert der Polymerisate (nach Finkentscher, s. o.) herangezogen werden. Er liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 150 (1 Gew.-%ig in DMF).

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Zusammensetzungen werden die Komponenten A, B und C sowie gegebenenfalls das Polymerisat P2 nach bekannten Verfahren miteinander gemischt. Die Reihenfolge, in der die Abmischung stattfindet ist dabei unerheblich. Bevorzugt wird man jedoch Komponente A mit dem Polymer vermischen und dann die Komponenten B und C nacheinander oder in vorgemischter Form zugeben. Die Komponente A wird vorzugsweise als wässrige Lösung oder Dispersion eingesetzt, wobei wässrige Lösungen der Komponente A besonders bevorzugt sind, insbesondere dann, wenn A zusammen mit einer Dispersion des Polymers P2 eingesetzt wird. Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, die Komponente A und gegebenenfalls die Dispersion von P2 zu verdünnen. Das Alkanolamin kann je nach Viskosität in Reinform oder in mit Wasser verdünnter Form eingesetzt werden, wobei der Gehalt derartiger Lösungen vorzugsweise > 25 Gew.-% Alkanolamin, bezogen auf die Lösung, liegt. Die Abmischung der Komponenten kann sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur erfolgen, z. B. bei Temperaturen bis zu 100°C oder darüber. Feiner ist es möglich die Polymere P1 (Komponente A) und/oder P2 in Gegenwart des Alkanolamins herzustellen.

Die Mengenverhältnisse von Komponente A (und gegebenenfalls P2) zu Komponente B wird in der Regel so gewählt, daß das Molverhältnis Hydroxylgruppen in Komponente B zu den Carboxylgruppen in Komponente A und gegebenenfalls P2 im Bereich von 1 : 20 bis 5 : 1, insbesondere 1 : 8 bis 2 : 1 und besonders bevorzugt 1 : 4 bis 1 : 1 liegt.

Dies wird in der Regel durch Gewichtsverhältnisse von Polymer P1 zu Komponente B im Bereich von 100 : 1 bis 1 : 1 (abhängig vom OH-Gehalt des Alkanolamins und des Carboxyl-Gruppengehalts in Komponente A) erreicht. Bevorzugt werden Polymer P1 und Komponente B im Gewichtsverhältnis 50 : 1 bis 2 : 1 und insbesondere 10 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt (stets bezogen auf die aktiven Bestandteile, d. h. Alkanolamin und Polymer).

Die Aktivkohle wird vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an nicht-flüchtigen, aktiven Bestandteilen in den Komponenten A und B sowie P2, eingesetzt. (Aktive Bestandteile sind die reinen Alkanolamine, bzw. die reinen Polymerisate P1 und P2, ohne übliche Hilfsmittel oder Lösungs- bzw. Dispergiemittel.)

Enthält die erfindungsgemäße thermisch härtbare Zusammensetzung außer dem Polymer P1 aus Komponente A auch ein Polymer P2, so liegt das Gewichtsverhältnis von P1:P2 im Bereich von 1 : 20 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 5 : 1 und insbesondere 3 : 1 bis 1 : 3.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegt im Bereich von 0 bis 9, bevorzugt 0,5 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 4. Niedrige pH-Werte begünstigen die thermische Aushärtung der Zusammensetzungen.

Die Viskosität der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen liegt bei einem Gehalt von aktiven Inhaltsstoffen von 40 Gew.-% im allgemeinen im Bereich von 10 bis 100 000 mPa.s, gemessen in einem Rotationsviskosimeter gemäß DIN 53019 bei 23°C und einer Schergeschwindigkeit von 250 sec⁻¹. Bevorzugt sind Viskositäten von 20 bis 20 000 mPa.s, besonders bevorzugt von 30 bis 5000 mPa.s.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben einen Gehalt an nichtflüchtigen Anteilen im Bereich von 20 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 70 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können einen Reaktionsbeschleuniger enthalten, vorzugsweise jedoch liegen sie ohne einen derartigen Reaktionsbeschleuniger vor. Geeignete Reaktionsbeschleuniger sind z. B. Alkalimetallhypophosphite, -phosphite, -polyphosphate, -dihydrogenphosphate, Polyphosphorsäure, Hypophosphorsäure, Phosphorsäure, Alkylphosphinsäure oder Oligomere bzw. Polymere dieser Salze und Säuren.

Weiterhin sind als Katalysatoren geeignet starke Säuren wie z. B. Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure. Auch polymere Sulfonsäuren, wie z. B. Poly(acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure), Poly(vinylsulfonsäure), Poly(p-styrolsulfonsäure), Poly(sulfopropylmethacrylat) und polymere Phosphonsäuren wie z. B. Poly(vinylphosphonsäure) sowie davon abgeleitete Copolymere mit den oben beschriebenen Comonomeren sind geeignet.

Es ist weiterhin möglich, die beschleunigend wirkenden Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren in das säurehaltige Polymerisat (A2) einzubauen, indem man die entsprechenden Monomere wie z. B. Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Vinylsulfonsäure, p-Styrolsulfonsäure, Sulfopropylmethacrylat oder Vinylphosphonsäure bei der Herstellung der polymeren Carbonsäuren als Comonomer verwendet.

Weiterhin als Katalysatoren geeignet sind Organotitanate und Organzirkonate wie z. B. Triethanol titanat, Titanchelate ETAM und Tetraäthylzirkonat, die z. B. von der Fa. Hüls vertrieben werden.

Weiter können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen übliche Zusätze je nach Anwendungszweck enthalten. Beispielsweise können sie Bakterizide oder Fungizide enthalten. Darüber hinaus können sie Hydrophobierungsmittel zur Erhöhung der Wasserfestigkeit der behandelten Substrate enthalten. Geeignete Hydrophobierungsmittel sind übliche wässrige Paraffindispersionen oder Silicone. Weiter können die Zusammensetzungen Netzmittel, Verdickungsmittel, Plastifizierungsmittel, Retentionsmittel, Pigmente und Füllstoffe enthalten.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen übliche Brandschutzmittel, wie z. B. Aluminiumsilikate, Aluminiumhydroxide, Borate und/oder Phosphate enthalten.

Häufig enthalten die Zusammensetzungen auch Kupplungsreagenzien, wie Alkoxysilane, beispielsweise 3-Aminopropyltriethoxysilan, lösliche oder emulgierbare Öle als Gleitmittel und Staubbindemittel sowie Benetzungshilfsmittel.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch in Abmischung mit anderen Bindemitteln, wie beispielsweise Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Melamin-Formaldehyd-Harzen oder Phenol-Formaldehyd-Harzen, sowie mit Epoxidharzen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind formaldehydfrei. Formaldehydfrei bedeutet, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen keine wesentlichen Mengen an Formaldehyd enthalten und auch bei Trocknung und/oder

Härtung keine wesentlichen Mengen an Formaldehyd freigesetzt werden. Im allgemeinen enthalten die Zusammensetzungen < 100 ppm Formaldehyd. Sie ermöglichen die Herstellung von Formkörpern mit kurzer Härtingszeit und verleihen den Formkörpern ausgezeichnete mechanische Eigenschaften.

Die erfindungsgemäßen thermisch härtbaren, formaldehydfreien Zusammensetzungen sind bei der Anwendung im wesentlichen unvernetzt und daher thermoplastisch. Wenn erforderlich, kann jedoch ein geringer Grad an Vornetzung eingestellt werden, z. B. durch Verwendung von Monomeren mit zwei oder mehr polymerisierbaren Gruppen.

Beim Erhitzen verdampft das in der Zusammensetzung enthaltene Wasser und es kommt zur Härtung der Zusammensetzung. Diese Prozesse können nacheinander oder gleichzeitig ablaufen. Unter Härtung wird in diesem Zusammenhang die chemische Veränderung der Zusammensetzung verstanden, z. B. die Vernetzung durch Knüpfung von kovalenten Bindungen zwischen den verschiedenen Bestandteilen der Zusammensetzungen, Bildung von ionischen Wechselwirkungen und Clustern, Bildung von Wasserstoffbrücken. Weiterhin können bei der Härtung auch physikalische Veränderungen im Bindemittel ablaufen, wie z. B. Entmischungsprozesse, Phasenumwandlungen oder Phaseninversion.

Die Härtungstemperaturen liegen zwischen 75 und 250°C, bevorzugt zwischen 90 und 200°C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 180°C. Die Dauer und die Temperatur der Erwärmung beeinflussen den Aushärtungsgrad. Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist, daß ihre Härtung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erfolgen kann.

Die Aushärtung kann auch in zwei oder mehr Stufen erfolgen. So kann z. B. in einem ersten Schritt die Härtungstemperatur und -zeit so gewählt werden, daß nur ein geringer Härtingsgrad erreicht wird und weitgehend vollständige Aushärtung in einem zweiten Schritt erfolgt. Dieser zweite Schritt kann räumlich und zeitlich getrennt vom ersten Schritt erfolgen. Dadurch wird beispielsweise die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von mit Bindemittel imprägnierten Halbzeugen möglich, die an anderer Stelle verformt und ausgehärtet werden können.

Die Zusammensetzungen werden insbesondere als Bindemittel für die Herstellung von Formkörpern aus Fasern, Schnitzeln oder Spänen verwendet. Dabei kann es sich um solche aus nachwachsenden Rohstoffen oder um synthetische oder natürliche Fasern, z. B. aus Kleiderabfällen handeln. Als nachwachsende Rohstoffe seien insbesondere Sisal, Jute, Flachs, Kokosfasern, Kenaf, Bananenfaser, Hanf und Kork genannt. Besonders bevorzugt sind Holzfasern oder Holzspäne.

Die Formkörper haben bevorzugt eine Dichte von 0,2 bis 1,4 g/cm³ bei 23°C.

Als Formkörper kommen insbesondere Platten und Formteile mit unregelmäßiger Kontur in Betracht. Ihre Dicke beträgt im allgemeinen mindestens 1 mm, vorzugsweise mindestens 2 mm, ihre Oberfläche beträgt typischerweise 200 bis 200000 cm². In Betracht kommen insbesondere Automobilinnenteile, z. B. Turinnenverkleidungen, Armaturenräger, Hutablagen.

Die Gewichtsmenge des verwendeten Bindemittels beträgt im allgemeinen 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% (Bindemittel fest), bezogen auf das Substrat (Fasern, Schnitzel oder Späne).

Die Fasern, Schnitzel oder Späne können direkt mit dem Bindemittel beschichtet werden oder mit dem wässrigen Bindemittel vermischt werden. Die Viskosität des wässrigen Bindemittels wird vorzugsweise (insbesondere bei der Herstellung von Formkörpern aus Holzfasern oder Holzspänen) auf 10 bis 10 000, besonders bevorzugt auf 50 bis 5 000 und ganz besonders bevorzugt auf 100 bis 2500 mPa.s (DIN 53019, Rotationsviskosimeter bei 250 sec⁻¹) eingestellt.

Die Mischung aus Fasern, Schnitzeln und Spänen und dem Bindemittel kann z. B. bei Temperaturen von 10 bis 150°C vorgetrocknet werden und anschließend zu den Formkörpern, z. B. bei Temperaturen von 50 bis 250°C, vorzugsweise 100 bis 240°C und besonders bevorzugt 120 bis 225°C und Drücken von im allgemeinen 2 bis 1000 bar, vorzugsweise 10 bis 750 bar, besonders bevorzugt 20 bis 500 bar zu den Formkörpern verpreßt werden.

Die Bindemittel eignen sich insbesondere zur Herstellung von Holzwerkstoffen wie Holzspanplatten und Holzfasernplatten (vgl. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage 1976, Band 12, S. 709-727), die durch Verleimung von zerteiltem Holz, wie z. B. Holzspänen und Holzfasern, hergestellt werden können. Die Wasserfestigkeit von Holzwerkstoffen kann erhöht werden, indem man dem Bindemittel eine handelsübliche wässrige Paraffindispersion oder andere Hydrophobierungsmittel zusetzt, bzw. diese Hydrophobierungsmittel vorab oder nachträglich den Fasern, Schnitzeln oder Spänen zusetzt.

Die Herstellung von Spanplatten ist allgemein bekannt und wird beispielsweise in H.J. Deppe, K. Ernst Taschenbuch der Spanplattentechnik, 2. Auflage, Verlag Leinfelden 1982, beschrieben.

Es werden bevorzugt Späne eingesetzt, deren mittlere Spangröße zwischen 0,1 und 4 mm, insbesondere 0,2 und 2 mm liegt, und die weniger als 6 Gew.-% Wasser enthalten. Es können jedoch auch deutlich grobteiligere Späne und solche mit höherem Feuchtigkeitsgehalt eingesetzt werden. Das Bindemittel wird möglichst gleichmäßig auf die Holzspäne aufgetragen, wobei das Gewichts-Verhältnis Bindemittel fest:Holzspäne vorzugsweise 0,02 : 1 bis 0,3 : 1 beträgt. Eine gleichmäßige Verteilung läßt sich beispielsweise erreichen, indem man das Bindemittel in feinverteilter Form auf die Späne aufsprüht.

Die beleimten Holzspäne werden anschließend zu einer Schicht mit möglichst gleichmäßiger Oberfläche ausgestreut, wobei sich die Dicke der Schicht nach der gewünschten Dicke der fertigen Spanplatte richtet. Die Streuschicht wird bei einer Temperatur von z. B. 100 bis 250°C, bevorzugt von 120 bis 225°C durch Anwendung von Drücken von üblicherweise 10 bis 750 bar zu einer Platte verpreßt. Die benötigten Preßzeiten können in einem weiten Bereich variieren und liegen im allgemeinen zwischen 15 Sekunden bis 30 Minuten.

Die zur Herstellung von mitteldichten Holzfasernplatten (MDF) aus Bindemitteln benötigten Holzfasern geeigneter Qualität können aus rindenfreien Holzschnitzeln durch Zermahlung in Spezialmühlen oder sogenannten Refinern bei Temperaturen von ca. 180°C hergestellt werden.

Zur Beleimung werden die Holzfasern im allgemeinen mit einem Luftstrom aufgewirbelt und das Bindemittel in den so erzeugten Fasernstrom eingedüst ("Blow-Line" Verfahren). Das Verhältnis Holzfasern zu Bindemittel bezogen auf den Trockengehalt bzw. Feststoffgehalt beträgt üblicherweise 40 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 20 : 1 bis 4 : 1. Die beleimten Fasern werden in dem Fasernstrom bei Temperaturen von z. B. 130 bis 180°C getrocknet, zu einem Faservlies ausgestreut und bei Drücken von 10 bis 50 bar zu Platten oder Formkörpern verpreßt.

Die beleimten Holzfasern können auch, wie z. B. in der DE-OS 24 17 243 beschrieben, zu einer transportablen Faser-
matte verarbeitet werden. Dieses Halbzeug kann dann in einem zweiten, zeitlich und räumlich getrennten Schritt zu Plat-
ten oder Formteilen, wie z. B. Türinnenverkleidungen von Kraftfahrzeugen weiterverarbeitet werden.

Auch andere Naturfaserstoffe wie Sisal, Jute, Hanf, Flachs, Kokosfasern, Bananenfaser und andere Naturfasern können
mit den Bindemitteln zu Platten und Formteilen verarbeitet werden. Die Naturfaserstoffe können auch in Mischungen
mit Kunststofffasern, z. B. Polypropylen, Polyethylen, Polyester, Polyamide oder Polyacrylnitril verwendet werden.
Diese Kunststofffasern können dabei auch als Cobindemittel neben dem erfindungsgemäßen Bindemittel fungieren. Der
Anteil der Kunststofffasern beträgt dabei bevorzugt weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 30 Gew.-% und
ganz besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf alle Späne, Schnitzel oder Fasern. Die Verarbeitung der
Fasern kann nach dem bei den Holzfasernplatten praktizierten Verfahren erfolgen. Es können aber auch vorgeformte Na-
turfaserplatten mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln imprägniert werden, gegebenenfalls unter Zusatz eines Benet-
zungshilfsmittels. Die imprägnierten Platten werden dann im bindemittelfeuchten oder vorgetrockneten Zustand z. B.
bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C und Drücken zwischen 10 und 100 bar zu Platten oder Formteilen verpresst.

Bevorzugt haben die mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln imprägnierten Substrate beim Verpressen einen Rest-
feuchtegehalt von 3–20 Gew.-%, bezogen auf das zu bindende Substrat.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Formkörper haben eine geringe Wasseraufnahme, eine niedrige Dickenquellung nach
Wasserlagerung, eine gute Festigkeit und sind formaldehydfrei.

Außerdem kann man die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Bindemittel für Beschichtungs- und Imprä-
gniermassen für Platten aus organischen und/oder anorganischen Fasern, nicht fasrigen mineralischen Füllstoffen sowie
Stärke und/oder wässrigen Polymerisatdispersionen verwenden. Die Beschichtungs- und Imprägniermassen verleihen
den Platten einen hohen Biegemodul und eine hohe Feuchtklimabeständigkeit. Die Herstellung derartiger Platten ist be-
kannt.

Derartige Platten werden üblicherweise als Schalldämmplatten eingesetzt. Die Dicke der Platten liegt üblicherweise
im Bereich von etwa 5 bis 30 mm, bevorzugt im Bereich von 10 bis 25 mm. Die Kantenlänge der quadratischen oder
rechteckigen Platten liegt üblicherweise im Bereich von 200 bis 2000 mm.

Ferner können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in der Beschichtungs- und Imprägnierungstechnologie
übliche Hilfsstoffe enthalten. Beispiele hierfür sind feinteilige inerte Füllstoffe, wie Aluminiumsilikate, Quarz, gefällte
oder pyrogene Kieselsäure, Leicht- und Schwergips, Talkum, Dolomit oder Calciumcarbonat; farbgebende Pigmente,
wie Titanweiß, Zinkweiß, Eisenoxidschwarz etc., Schauminhibitoren, wie modifizierte Dimethylpolysiloxane, und Haft-
vermittler sowie Konservierungsmittel.

Die Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind in der Beschichtungsmasse im allgemeinen in einer
Menge von 1 bis 65 Gew.-% enthalten. Der Anteil der inerten Füllstoffe liegt im allgemeinen bei 0 bis 85 Gew.-%, der
Wasseranteil beträgt mindestens 10 Gew.-%.

Die Anwendung der Zusammensetzungen erfolgt in üblicher Weise durch Auftragen auf ein Substrat, beispielsweise
durch Sprühen, Rollen, Gießen oder Imprägnieren. Die aufgetragenen Mengen, bezogen auf den Trockengehalt der Zu-
sammensetzung, betragen im allgemeinen 2 bis 100 g/m².

Die einzusetzenden Mengen an Zusatzstoffen sind dem Fachmann bekannt und richten sich im Einzelfall nach den ge-
wünschten Eigenschaften und dem Anwendungszweck.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind auch als Bindemittel für Dämmstoffe aus anorganischen Fasern,
wie Mineralfasern und Glasfasern brauchbar. Solche Dämmstoffe werden technisch durch Verspinnen von Schmelzen
der entsprechenden mineralischen Rohstoffe hergestellt, siehe US-A-2,550,465, US-A-2,604,427, US-A-2,830,648, EP-
A-354 913 und EP-A-5E7 480. Die Zusammensetzung wird dann auf die frisch hergestellten, noch heißen anorganischen
Fasern aufgesprüht. Das Wasser verdampft dann weitgehend und die Zusammensetzung bleibt im wesentlichen unaus-
gehärtet als Viskosemasse auf den Fasern haften. Eine auf diese Weise hergestellte endlose, bindemittelhaltige Faser-
matte wird von geeigneten Förderbändern durch einen Härtingsofen weitertransportiert. Dort härtet die Matte bei Tem-
peraturen im Bereich von ca. 100 bis 200°C zu einer steifen Matrix aus. Nach dem Härten werden die Dämmstoffmatten
in geeigneter Weise konfektioniert.

Der überwiegende Anteil der in den Dämmstoffen verwendeten Mineral- oder Glasfasern hat einen Durchmesser im
Bereich von 0,5 bis 20 µm und eine Länge im Bereich von 0,5 bis 10 cm.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich außerdem als Bindemittel für Faservliese.

Als Faservliese seien z. B. Vliese aus Cellulose, Celluloseacetat, Ester und Ether der Cellulose, Baumwolle, Hanf, tie-
rische Fasern, wie Wolle oder Haare und insbesondere Vliese von synthetischen oder anorganischen Fasern, z. B. Ara-
mid-, Kohlenstoff-, Polyacrylnitril-, Polyester-, Mineral-, PVC- oder Glasfasern genannt.

Im Falle der Verwendung als Bindemittel für Faservliese können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen z. B.
folgende Zusatzstoffe enthalten: Silikate, Silikone, borhaltige Verbindungen, Gleitmittel, Benetzungsmittel.

Bevorzugt sind Glasfaservliese. Die ungebundenen Faservliese (Rohfaservliese), insbesondere aus Glasfasern, wer-
den durch das erfindungsgemäße Bindemittel gebunden, d. h. verfestigt.

Dazu wird das erfindungsgemäße Bindemittel vorzugsweise im Gewichtsverhältnis Faser/Bindemittel (fest) von 10 : 1
bis 1 : 1, besonders bevorzugt von 6 : 1 bis 3 : 1 auf das Rohfaservlies z. B. durch Beschichten, Imprägnieren, Tränken
aufgebracht.

Das Bindemittel wird dabei vorzugsweise in Form einer verdünnten wässrigen Zubereitung mit 95 bis 40 Gew.-%
Wasser verwendet.

Nach dem Aufbringen des Bindemittels auf das Rohfaservlies erfolgt im allgemeinen eine Trocknung vorzugsweise
bei 100 bis 400, insbesondere 130 bis 280°C, ganz besonders bevorzugt 130 bis 230°C über einen Zeitraum von vorzugs-
weise 10 Sekunden bis 10 Minuten, insbesondere von 10 Sekunden bis 3 Minuten.

Das erhaltene, gebundene Faservlies weist eine hohe Festigkeit im trockenen und nassen Zustand auf. Die erfindungs-
gemäßen Bindemittel erlauben insbesondere kurze Trocknungszeiten und auch niedrige Trocknungstemperaturen.

Die gebundenen Faservliese, insbesondere Glasfaservliese eignen sich zur Verwendung als bzw. in Dachbahnen, als

Trägermaterialien für Tapeten oder als Inliner bzw. Trägermaterial für Fußbodenbeläge z. B. aus PVC.

Bei der Verwendung als Dachbahnen werden die gebundenen Faservliese im allgemeinen mit Bitumen beschichtet.

Aus den erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen lassen sich weiterhin geschäumte Platten oder Formkörper herstellen. Dazu wird zunächst das in der Zusammensetzung enthaltene Wasser bei Temperaturen von $< 100^{\circ}\text{C}$ bis zu einem Gehalt von < 20 Gew.-% entfernt. Die so erhaltene viskose Zusammensetzung wird dann bei Temperaturen $> 100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei 120 bis 300°C , verschäumt. Als Treibmittel kann z. B. das in der Mischung noch enthaltene Restwasser und/oder die bei der Härtingsreaktion entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte dienen. Es können jedoch auch handelsübliche Treibmittel zugesetzt werden. Die entstehenden vernetzten Polymerschäume können beispielsweise zur Wärmedämmung und zur Schallsolierung eingesetzt werden.

Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich durch Imprägnierung von Papier und anschließende schonende Trocknung nach den bekannten Verfahren sogenannte Lamine, z. B. für dekorative Anwendungen, herstellen. Diese werden in einem zweiten Schritt auf das zu beschichtende Substrat unter Einwirkung von Hitze und Druck auf laminiert, wobei die Bedingungen so gewählt werden, daß es zur Aushärtung des Bindemittels kommt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin zur Herstellung von Schleifpapier und Schleifkörpern nach den üblicherweise mit Phenolharz als Bindemittel durchgeführten Herstellverfahren verwendet werden. Bei der Herstellung von Schleifpapieren wird auf ein geeignetes Trägerpapier zunächst eine Schicht der erfindungsgemäßen Bindemittel als Grundbinder aufgetragen (zweckmäßigerweise 10 g/m^2). In den feuchten Grundbinder wird die gewünschte Menge an Schleifkorn eingestreut. Nach einer Zwischentrocknung wird eine Deckbinderschicht aufgetragen (z. B. 5 g/m^2). Das auf diese Weise beschichtete Papier wird anschließend zur Aushärtung noch 5 Min. lang bei 170°C getempert.

Über die Zusammensetzung des Polymerisates P2 kann die Härte und Flexibilität der Zusammensetzung auf das gewünschte Niveau eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind weiterhin geeignet als formaldehydfreie Kernsandbindemittel zur Herstellung von Gußformen und Kernen für den Metallguß nach den üblichen Verfahren.

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen hergestellten Formkörper sind geruchsarm im Vergleich zu den unter Verwendung von bekannten thermisch härtbaren Zubereitungen hergestellten Formkörpern. Diese Eigenschaft behalten sie auch bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise oberhalb 50°C , bei. Auch bei Temperaturen oberhalb 70°C oder gar 80°C neigen weder die erfindungsgemäßen Zubereitungen, noch die unter Verwendung derartiger Zubereitungen hergestellten Formkörper zu einer merklichen Emission von geruchsbelastenden Stoffen. Ferner ist gegenüber bekannten Zubereitungen die Aerosolbildung bei der Verarbeitung (sog. "Qualming"), die insbesondere bei erhöhter Temperatur auftritt, sowohl bei den erfindungsgemäßen Zubereitungen als auch bei den erfindungsgemäßen Formkörpern reduziert. Überraschenderweise gehen diese vorteilhaften Eigenschaften nicht mit einer Herabsetzung der mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formkörper einher.

Ferner zeigen die erfindungsgemäßen aktivkohlehaltigen Faserverbundwerkstoffe unter den üblichen Bedingungen keine oder nur eine geringe Fogging-Neigung, wie sie z. B. analog DIN 75201 bestimmt werden kann. Die Fogging-Neigung der aktivkohlehaltigen Faserverbundwerkstoffe ist auch bei thermischer Belastung z. B. oberhalb 30°C geringer als bei aktivkohlefreien Formkörpern.

Beispiele

Als Aktivkohle wurde die Aktivkohle Carboraffin[®]P von Lurgi verwendet (Langmuir Oberfläche: $1213\text{ m}^2/\text{g}$ nach DIN 66131, Mikroporenvolumen: $0,357\text{ ml/g}$).

Bindemittel A

200 g einer wässrigen Lösung eines Copolymerisates bestehend aus 55 Gewichtsteilen Acrylsäure und 45 Gewichtsteilen Maleinsäure (Feststoffgehalt 50%, pH-Wert 0,8, mittleres Molekulargewicht $M_w = 3000$) wurden mit 30 g Triethanolamin gemischt.

pH-Wert: 3,4

Viskosität: 580 mPas

Feststoffgehalt: 56,5%.

Bindemittel B

200 g einer wässrigen Lösung eines Copolymerisates bestehend aus 55 Gewichtsteilen Acrylsäure und 45 Gewichtsteilen Maleinsäure (Feststoffgehalt 50%, pH-Wert 0,8, mittleres Molekulargewicht $M_w = 3000$) wurden mit 30 g Triethanolamin und 2,6 g Carboraffin[®]P gemischt.

pH-Wert: 3,4

Viskosität: 630 mPas

Feststoffgehalt: 57,0%.

Herstellung von Holzspanplatten

In einem Taumelmischer wurden zu 270 g Kiefernholzspänen (mittlere Größe 1,2 mm; 95% der Späne zwischen 0,3 und 2,5 mm) innerhalb von einer Minute 60 g der durch Zugabe von Wasser auf 45% Feststoffgehalt eingestellten Bindemittellösungen zugegeben.

Nach einer Mischzeit von 2 min wurden die mit Bindemittel imprägnierten Späne in eine $20 \times 20\text{ cm}$ große Pressform gestreut und vorverdichtet. Anschließend wurde bei einer Pressentemperatur von 200°C und einem Pressendruck von

DE 197 35 958 A 1

50 bar drei Minuten lang zu Platten mit einer Dicke von 0,6 cm und eine Dichte von 0,77 g/cm³ verpreßt.

Prüfung der Holzspanplatten

Der Geruchstest wurde in Anlehnung an die Volkswagen Prüfvorschrift PV3900 durchgeführt. Dazu wurden Spanplattenproben (20 cm³ Volumen) in einer verschlossenen 1 l Glasschließflasche in einem Umlufttrockenschrank 2 Stunden bei 80°C gelagert. Anschließend wurden die Prüfgefäße auf 60°C abgekühlt, geöffnet und sofort von drei Prüfern hinsichtlich ihres Geruchs bewertet. Die Bewertung der Proben erfolgte nach der folgenden Bewertungsskala:

Note 1: nicht wahrnehmbarer Geruch

Note 2: wahrnehmbarer, nicht störender Geruch

Note 3: deutlich wahrnehmbarer, aber noch nicht störender Geruch

Note 4: störender Geruch

Note 5: stark störender Geruch

Note 6: unerträglicher Geruch.

Aus den drei Einzelbewertungen wurde der Mittelwert gebildet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Weiterhin wurde das Fogging-Verhalten der Prüfkörper gemäß der Volkswagen Prüfvorschrift PV 3015 (Ausgabe März) bestimmt. Hierzu wurden mittels Headspace-Gaschromatographie die Gesamtkohlenstoffemission der Prüfkörper bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Platte	Bindemittel	Geruchsnote	Foggingwert
1	A	3,5	1,0 mg
2	B	2,0	0,6 mg

Patentansprüche

1. Thermisch härtbare, wässrige Zusammensetzungen, enthaltend

A) wenigstens einem durch radikalische Polymerisation erhältlichen Polymerisat P1, das 10 bis 100 Gew.-% einer α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure und/oder deren Anhydrid einpolymerisiert enthält, und

B) wenigstens einem Alkanolamin, mit wenigstens zwei Hydroxyalkylgruppen.

C) 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A und B, Aktivkohle und/oder Kohlenstoffmolekularsiebe.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polymerisat P1 20 bis 100 Gew.-%, insbesondere 40 bis 100 Gew.-% der Mono- oder Dicarbonsäure einpolymerisiert enthält.

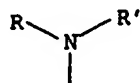
3. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymerisat P1 als Mono- oder Dicarbonsäure mindestens eine Verbindung einpolymerisiert enthält, die ausgewählt ist unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, 2-Methylmaleinsäure und Itaconsäure.

4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymerisat P1 andere ethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert enthält, die ausgewählt sind unter Estern der (Meth)acrylsäure mit C₁-C₁₂-Monoalkoholen oder -Dialkoholen, vinylaromatischen Verbindungen, Butadien, Vinylestern von aliphatischen C₂-C₁₇-Monocarbonsäuren, C₁-C₁₂-Alkylvinylethern, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, N-C₁-C₆-Alkyl(meth)acrylamiden und N, N-Di-C₁-C₆-Alkyl(meth)acrylamiden.

5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Alkanolamin ausgewählt ist unter Diethanolamin, Triethanolamin und wasserlöslichen, linearen oder verzweigten aliphatischen Verbindungen, die pro Molekül wenigstens zwei funktionelle Aminogruppen vom Typ (a) oder vom Typ (b)



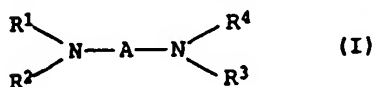
(a)



(b)

worin R für Hydroxyalkyl steht und R' für Alkyl steht, enthalten.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei man als Alkanolamin mindestens eine Verbindung der Formel I

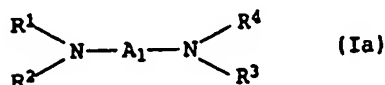


worin

A für C₂-C₁₈-Alkylen steht, das gegebenenfalls substituiert ist durch ein oder mehrere Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Hydroxyalkyl, Cycloalkyl, OH und NR⁶R⁷, wobei R⁶ und R⁷ unabhängig

voneinander für H, Hydroxyalkyl oder Alkyl stehen, und das gegebenenfalls unterbrochen ist durch ein oder mehrere Sauerstoffatome und/oder NR^5 -Gruppen, wobei R^5 für H, Hydroxyalkyl, $(\text{CH}_2)_n\text{NR}^6\text{R}^7$, wobei n für 2 bis 5 steht und R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, oder Alkyl, das seinerseits durch ein oder mehrere NR^5R^7 -Gruppen, wobei R^5 die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, unterbrochen und/oder durch ein oder mehrere NR^6R^7 -Gruppen substituiert sein kann, wobei R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, steht, und R^1 , R^2 und R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H, Hydroxyalkyl, Alkyl oder Cycloalkyl stehen, einsetzt.

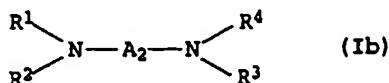
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das Alkanolamin ausgewählt ist unter mindestens einer Verbindung der Formel Ia:



worin

A_1 für C_2 - C_{12} -Alkylen steht, das gegebenenfalls durch mindestens eine Alkylgruppe und/oder mindestens eine NR^5R^7 -Gruppe substituiert ist, wobei R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Alkyl oder Hydroxyalkyl stehen und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Hydroxyalkyl oder H stehen oder einer der Reste R^1 und R^2 und/oder einer der Reste R^3 und R^4 für Alkyl oder Cycloalkyl steht.

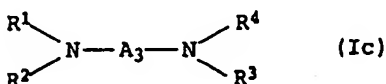
8. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das Alkanolamin ausgewählt ist unter mindestens einer Verbindung der Formel Ib:



worin

A_2 für C_2 - C_8 -Alkylen steht, das durch mindestens eine NR^5 -Gruppe unterbrochen ist, wobei R^5 (oder die Reste R^5 unabhängig voneinander) für Hydroxyalkyl oder Alkyl steht (stehen) und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Hydroxyalkyl oder stehen.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das Alkanolamin ausgewählt ist unter mindestens einer Verbindung der Formel Ic:



worin

A_3 für C_2 - C_8 -Alkylen steht, das durch mindestens eine NR^5 -Gruppe unterbrochen ist, wobei R^5 für H, Hydroxyalkyl oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^6\text{R}^7$ steht,

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Alkyl stehen, das gegebenenfalls durch mindestens eine NR^5 -Gruppe unterbrochen und/oder durch mindestens eine NR^6R^7 -Gruppe substituiert ist,

R^5 für H, Hydroxyalkyl oder $-\text{R}^6\text{NR}^6\text{R}^7$ steht,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für H, Hydroxyalkyl oder $-\text{R}^6\text{NR}^6\text{R}^7$ stehen und

R^8 für einen Ethylen- oder Propylenrest steht,

wobei (durchschnittlich) wenigstens 30% der N-Atome eine Hydroxyalkylgruppe tragen.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, wobei es sich bei dem Alkanolamin um ein Umsetzungsprodukt eines Polyethylenimins mit Ethylenoxid handelt.

11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der Hydroxyalkylgruppe des Alkanolamins in den obigen Definitionen um eine Hydroxypropyl- oder Hydroxyethylgruppe handelt.

12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis von Polymerisat P1 zu Alkanolamin im Bereich von 100:1 bis 1:1 liegt.

13. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Aktivkohle eine mittlere Partikelgröße unterhalb 200 μm aufweist.

14. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Aktivkohle ein Porenvolumen im Bereich von 0,2 bis 1,4 ml/g aufweist.

15. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Aktivkohle eine spezifische Oberfläche (nach Langmuir) im Bereich von 500 bis 2 500 m^2/g aufweist.

16. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zubereitung zusätzlich noch ein Polymer P2 enthält, das durch radikalische Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere erhältlich ist, wobei die Monomere weniger als 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmonomermenge, Monomere mit Carboxylgruppen umfassen.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei das Gewichtsverhältnis von P1 : P2 im Bereich von 1 : 20 bis 20 : 1 liegt.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 16 oder 17, wobei das Polymerisat P2 eine α,β -ethylenisch ungesättigte C_3 - C_6 -Mono- oder Dicarbonsäure, insbesondere Acrylsäure oder Methacrylsäure, einpolymerisiert enthält.

19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, wobei das Polymerisat P2 als Hauptmonomer ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem C_1 - C_{12} -Alkanol, eine vinylaromatische Verbindung oder einen

DE 197 35 958 A 1

Vinylester einer C₂-C₁₇-Monocarbonsäure einpolymersiert enthält.

20. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die zusätzlich einen Reaktionsbeschleuniger enthält.

21. Bindemittel, umfassend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20.

22. Geruchsarmer Formkörper, erhältlich durch Imprägnieren eines Substrates mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20 bzw. einem Bindemittel nach Anspruch 21 und Aushärten des imprägnierten Substrats. 5

23. Formkörper nach Anspruch 22, wobei es sich um Platten oder Formteile aus feinteiligen Materialien, insbesondere Spanplatten und Faserplatten, Autoinnenverkleidungen, Dämmstoffe oder Faservliese handelt.

24. Verwendung einer thermisch härtbaren, wässrigen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20 als Bindemittel für geruchsarme Formkörper aus feinteiligen Materialien, insbesondere aus Fasern, Spänen oder Schnitzeln. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED TEXT OR DRAWING~~
- ☒ ~~BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING~~
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.